SUBSTITUTIONS-

UND

OXYDATIONSPRODUCTE

VON

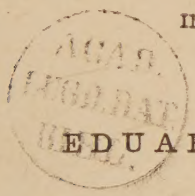
CYMOL UND CUMOL.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN



VON

EDUARD MEUSEL

AUS COBURG.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIV.-BUCHDR. VON E. A. HUTH.

1867.

Vorliegende Arbeit, welche ich hiermit einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig und des Herrn Dr. Hübner unternommen. Es ist mir eine angenehme Pflicht denselben für das meinen Untersuchungen geschenkte Interesse und den mir während derselben stets bereitwilligst ertheilten Rath meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0084

Schon vor dem künstlichen Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe fand man es von Interesse das im römischen Kümmelöl vorkommende Cymol mit einem anderen Cymol zu vergleichen, das man durch Destillation des Camphers mit Chlorzink oder mit concentrirter Schwefelsäure erhält. Zu jener Zeit war man aber noch nicht so wie jetzt im Stande einen Kohlenwasserstoff durch Substitutionsproducte zu characterisiren, man schloss daher nur nach äusseren Eigenschaften und sprach der physikalischen Uebereinstimmung zu Folge die Identität beider Cymole aus. Jetzt da man weiss, dass isomere aromatische Kohlenwasserstoffe ausserordentlich geringe physikalische Verschiedenheit zeigen, drängt sich von Neuem die Frage über die Identität der beiden Cymole auf. Aus diesem Grunde unternahm ich die Bearbeitung des Cymols aus römisch Kümmelöl, über dessen Derivate nur ausserordentlich wenig zuverlässige Daten bis jetzt vorliegen.

Zur Hauptsache mag wohl die Schwierigkeit der Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs die grosse Unsicherheit der früheren Arbeiten veranlasst haben. Dass man bisher mit unreinem Kohlenwasserstoff arbeitete, beweist die Thatsache, dass der Siedepunkt des Cymols zu niedrig beobachtet ist.

So wie ich denselben bestimmte liegt er 3 — 4° höher als bisher angegeben wurde, nämlich ohne Correction bei 178 — 179°. Eine Zahl, die auch gefunden wird wenn man nach Analogie schliesst, dass ein in die Seitenkette eintretendes Methyl den Siedepunkt um 20° erhöht.

Wir kommen so zu der Steigerung:

Dimethylbenzol 139°
Methyläthylbenzol 159°
Methylpropylbenzol 179°.

Zwischen 177 — 179° siedet aber auch das Cymol aus Campher [1]) und, wie man vor Kurzem genau übereinstimmend mit dem von mir für α-Cymol beobachteten Siedepunkt fand, auch das synthetisch dargestellte Methylpropylbenzol.

Von den Oxydationsproducten des Cymols, die Hofmann und Noad [2]) als Terephtalsäure und Toluylsäure erkannt haben, stellte ich nur die letztere noch einmal dar, um sie mit Toluylsäuren zu vergleichen, die auf andere Weise erhalten sind. Hierauf wandte ich mich der Untersuchung der Cymolschwefelsäure und des cymolschwefelsauren Baryts zu; erstere war seither nur vom Cymol aus Campher isolirt, und das Barytsalz sollte nach Delalande eine Abweichung von dem des β-Cymols zeigen.

Von grösserer Ausdehnung der Versuche über Bromirung des Kohlenwasserstoffs musste ich abstehen, weil sich herausstellte, dass Brom gleichzeitig ins Radical und in die Seitenkette eintritt, und keine Verbindungen durch Krystallisation zu individualisiren waren.

Am besten für die Characterisirung des Cymols hielt ich daher neben den Oxydationsproducten hauptsächlich die Nitrosubstitutionen geeignet. Ausführlicheres Studium derselben erforderte aber die Kenntniss von der Einwirkung der Salpetersäure mit verschiedenartiger Concentration, bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur. Sowohl die Nitroproducte als die gleichzeitig entstandenen Säuren sind bisher schon dreimal bearbeitet, aber nur mit wenig Erfolg, da keine übereinstimmenden Beobachtungen erhalten wurden.

Das jetzt von mir als gut krystallisirend erkannte Mononitrocymol hielt man seither für ein Oel und über das ausser-

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1865, S. 289.

[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. B. 63, S. 218.

dem noch bekannt gegebene Dinitrocymol lagen von einander ganz abweichende Angaben vor. Dazu hatte man bisher niemals Dinitrocymol; wie ich durch eine Reihe von Analysen beweisen werde, war die als solche beschriebene Verbindung sicher das, was ich als isomeres Dinitroxylol bestimmt habe.

Die Beobachtung dieses Dinitroxylols ist von um so grösserem Werth, als sie der erste Beleg mit einem krystallisirten Individuum für Abspaltung der Seitenkette ist, auf die man seither nur aus ölartigen Gemischen schliessen konnte.

Dinitrocymol darzustellen scheint mit grossen Schwierigkeiten verbunden zu sein; es absolut rein zu bekommen gelang mir nie; aber aus meinem noch etwas verunreinigten Dinitrocymol liess sich wenigstens reines salzsaures Salz der Amidonitrobase erhalten.

Zur Vergleichung mit dem Cymol aus Campher war von der grössten Wichtigkeit das Auffinden der schön krystallisirten Trinitroverbindung, weil namentlich diese bei einer Arbeit des Herrn Jilke [1]) über das Cymol aus Campher vollkommen festgestellt war. Es gelang mir die entsprechende Verbindung meines Cymols darzustellen und dabei die gleichzeitige Bildung von Dinitrotoluylsäure zu beobachten.

Hierdurch erschien das Cymol hinreichend zum Vergleich bearbeitet und ich wandte mich daher zu Cumol, das aus dem im römischen Kümmelöl enthaltenen Cuminol durch Oxydation desselben zu Cuminsäure und Destilliren dieser mit Kalk erhalten war. Namentlich genaue Angaben über Bromirung desselben waren erwünscht, weil diese Verbindungen schon zur Vergleichung von Cumol verschiedenen Ursprungs verwendet worden sind.

Die Monobromverbindung fand ich gleich den übrigen Homologen flüssig, durch Oxydation derselben kam ich zur Bromdracylsäure. Hierbei gelang es mir die gleichzeitige Bildung einer Fettsäure zu beobachten und dieselbe zum ersten

---

[1]) eine Arbeit, die zur Hauptsache beendet, baldiger Veröffentlichung aus hiesigem Laboratorium entgegen sieht.

mal für die Oxydation dieser Homologen quantitativ nachzuweisen. Langes Behandeln mit Brom ergab mir das Pentabrompropylbenzol und als ich das Cumol in der Hitze zu bromiren suchte bekam ich durch Gegenwart von Wasser gebromte Bromdracylsäure.

Die Entstehung und Deutung dieser Säure veranlasste eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Benzols und Toluols zu Brom und Wasser. [1])

Cymolschwefelsäure.

Delalande [2]), der zuerst die Camphenschwefelsäure darstellte und sie als kleine zerfliessliche Krystalle beschreibt, giebt für das von ihm angeführte Barytsalz der Säure vier Aequivalente Wasser an und 21,1 % Baryt, entsprechend 23,39 % Baryum. Das äussere Ansehen stimmt ziemlich überein mit dem desjenigen Barytsalzes, das Gerhardt und Cahours [3]) von der Cymolschwefelsäure in perlmutterglänzenden Krystallen erhielten. Ihren Analysen entsprechen zwei Aequivalente Krystallwasser und 24,1 % Baryum in dem bei 100° getrockneten Salz.

Bei den Versuchen aus Cymen mit Schwefelsäureanhydrid eine dem Sulfobenzid homologe Verbindung zu erzielen, studirte später auch Sieveking [4]) das Verhalten des Cymens gegen Schwefelsäure von verschiedenem Wassergehalt. Als Hauptproduct resultirte ihm stets die Sulfocymylsäure, von der er mehrere Salze darstellte und deren Barytsalz, dasselbe was also Gerhardt und Cahours beschrieben, er auf gutstimmende Analysen gestützt mit 3 Aequivalenten Krystallwasser und 23,3 % Barium bekannt giebt.

Aus diesen differirenden Angaben folgte die Nothwendigkeit einer neuen Bestimmung, mit der ich die Isolirung der

[1]) Siehe meine vorl. Mitth., Zeitschr. f. Chemie N. F. 3 H. 11.
[2]) Annal. der Chemie und Ph. Bd. 38, S. 342.
[3]) ibidem Bd. 38, S. 104.
[4]) Annal. der Chemie und Ph. Bd. 106, S. 257.

Cymolschwefelsäure verband, weil weder Gerhardt und Cahours noch Sieveking angeben, dass sie dieselben dargestellt haben.

Das Cymol löste sich leicht in concentrirter Schwefelsäure; die dabei auftretende rothe Färbung verschwand beim Verdünnen mit Wasser. Diese Lösung der Cymolschwefelsäure in Schwefelsäure und Wasser wurde in der Wärme mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt getrennte Filtrat eingedampft. Es wurde dadurch ein schon fast reiner Körper erhalten, aus dem durch Umkrystallisiren grössere prismatische Krystalle entstanden. Eine terrassenförmige Lagerung der Individuen auf dem Brachypinakoid veranlasste wohl Gerhardt's und Cahours Ausdruck „schuppenförmig" für die Krystallgruppen.

Die Krystallwasserbestimmung des so erhaltenen Salzes geschah bei einer Temperatur von 180°, weil Kögler bei cumolschweflsaurem Baryt eine höhere Temperatur als 100 — 120° für nöthig fand und weil noch keine Zersetzung bei dieser Temperatur zu befürchten war.

Die Analyse ergab

von 0,3761 Gr. Substanz 0,0332 Gr. Wasser oder 8,81%.

Die Formel ($C^{10} H^{13} SO^3$) $2B + 3H^2 O$ verlangt 8,7 %.

Baryt wurde in der Weise bestimmt, dass ich eine gewogene Menge des Salzes mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Salpetersäure zu wiederholten Malen abdampfte und glühte bis constantes Gewicht eintrat.

0,5027 Gr. Subst. ergaben 0,1906 Gr. schwefels. Baryt = 0,112 G. Ba = 22,2 %.

Die Formel ($C^{10} H^{13} SO^3$) $2Ba + 3H^2O$ verlangt 22,3 %.

Aus dem analytisch reinen Barytsalz wurde durch genaues Ausfällen der Base die Cymolschwefelsäure isolirt und diese Lösung über Schwefelsäure abgedampft.

Nach 2 Wochen waren hübsche zur Hauptsache Pinakoidform zeigende Krystalle entstanden, die wegen ihrer sehr grossen Zerfliesslichkeit keine exacte Bestimmung des Schmelzpunkts zuliessen.

Einwirkung von Brom auf Cymol.

Riche und Berard [1]) wollen vom α-Cymol eine krystallisirte Verbindung bekommen haben und zwar mit etwas mehr als zwei Atom Brom. Sieveking dagegen giebt $C^{10}H^{12}Br^2$ flüssig, nicht destillirbar an. Ferber und Fittig [2]) erhielten eine pflasterartige Masse mit annähernder Zusammensetzung $C^{10}H^{10}Br^4$. Uebereinstimmende Versuche von Riche und Berard, Fittig und Ferber fanden eine krystallisirte Bromverbindung vom Cymol des Camphers $C^{10}H^{12}Br^2$.

Diese Verbindung konnte vielleicht dieselbe sein, die Riche und Berard vom α-Cymol beschrieben; ich bestrebte mich daher eine krystallisirte Bromsubstitution des α-Cymols zu bekommen.

Brom wirkt schon in der Kälte auf Cymol ein, und genau vier Aequivalente, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Hülfe eines Capillarrohrs zugebracht waren, verschwanden bald.

Als nach dreiwöchentlichem Stehen und nach Umgeben mit einer Kältemischung kein Festwerden der Masse eintrat, machte ich den Versuch, einen Theil der ölförmigen Flüssigkeit zu destilliren; es trat sofort Zersetzung ein. Durch die verschiedenartigsten Lösungsmittel als Aether, Alkohol und Benzol waren nur ölförmige Körper zu erzielen. Ein neuer Zusatz von Brom geschah und der nun schwachen Reaction wurde möglichst viel Zeit gelassen.

Das Endproduct war eine zähflüssige Masse, die gleichfalls durch Lösungsmittel nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Da es ein Gemische von Bromverbindungen sein konnte, so beabsichtigte ich durch Ueberführung in eine Nitrobrom-

1) Ann. der Chemie und Pharm. 106 S 260.
2) Zeitschr. f. Chemie 1865, S. 289.

verbindung zu individualisiren; auch dieses, wie ein Versuch die weingeistige Lösung der dickflüssigen Bromverbindung zu dialysiren blieb resultatlos.

Die Analyse ergab

von 0,1575 Gr. Subst. 0,279 Gr. AgBr. = 73,59 % Br.

also annähernd einer Verbindung C^{10} H^{10} Br^4, wie sie auch von Fittig und Ferber [1]) erhalten ist.

C^{10} H^{10} Br^4, enthält nach der Berechnung 71,11 % Br.

Toluylsäure C^8 H^7 $\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Wir verdanken die erste Kenntniss einer derartig procentisch zusammengesetzten Säure der Arbeit Noads [2]), die 1847 in Hofmanns Laboratorium ausgeführt, die Beschreibung der Toluylsäure wie der Nitrotoluylsäure und der Derivate beider enthält.

Die Säure resultirte aus der Behandlung des Cymols mit verdünnter Salpetersäure und war durch umständliches, Substanz kostendes Verfahren von gleichzeitig gebildeter Nitrotoluylsäure gereinigt. Die gelegentlich der ausführlichen Abhandlung gegebene Aufzählung der Eigenschaften der neuen Säure entbehrt einer bestimmten Angabe des Schmelzpunkts, vielleicht weil der Entdecker der absoluten Reinheit seines Körpers nicht vollkommen sicher war.

Trotz Fehlens dieses wichtigen Characteristikums genügten die beschriebenen Eigenschaften, wie Krystallisation, eine isomere Säure von ihr zu unterscheiden, welche später Strecker aus der Vulpinsäure [3]) darstellte und die auch vor Kurzem von Crum Brown [4]) aus Mandelsäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurde. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 76,5°, von Strecker erhielt sie den Namen Alphatoluylsäure.

[1]) Zeitschr. f. Chemie. 1865, S. 289.
[2]) Annalen der Chemie und Ph. Bd. 63, S. 218.
[3]) Zeitschr. f. Chemie. 1865, S. 442.
[4]) Compt. rendu. 54. 1228.

Ganz dieselbe Säure hatte vor Strecker schon Canizzaro [1]) aus Cyanbenzil mit Kali bekommen. Derselbe machte bereits auf die verschiedene Krystallisation aufmerksam, aber er konnte keinen scharfen Unterschied im Schmelzpunkt finden, weil ihm, wie er angiebt, eine aus Cymol erhaltene Toluylsäure bei 77° schmolz.

Beilstein und Yssel de Schepper [2]) unterzogen später die Darstellung der Toluylsäure aus Xylol einem genaueren Studium und geben den Schmelzpunkt ihrer Säure bei 176° an.

Da nun aber Xylol wie Cymol bei energischer Oxydation Terephtalsäure liefern, so müssen nach jetzt geltenden Ansichten auch die beiden daraus erhaltenen Toluylsäuren dieselben sein.

Dem aber waren die um 100° differirenden Schmelzpunkte entgegen, was mich veranlasste noch einmal die Toluylsäure aus Cymol zu untersuchen, um so mehr als Noad, im Gegensatz zu Canizzaro, den Schmelzpunkt schon früher über 100° gefunden hatte.

Die Darstellung der Toluylsäure hierfür geschah auf nachstehende Weise.

Ich behandelte Cymol unter Erwärmen zwei Tage mit gewöhnlicher Salpetersäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war; trennte die Toluylsäure zur Hauptsache von der nebenbei entstandenen Nitrotoluylsäure durch Ueberdestilliren mit den Wasserdämpfen und brachte die so erhaltene Säure in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure, um das Nebenproduct in die lösliche Form der salzsauren Amidotoluylsäure zu bekommen. Der in der Kälte abfiltrirte Rückstand wurde in kohlensaurem Natron gelöst, diese Operation noch einmal nach dem Ausfällen wiederholt und die alsdann ausgeschiedene Säure zweimal aus heissem Wasser krystalli-

[1]) Compt. rendu. 54. 1228.
[2]) Zeitschr. f. Chemie N. F. Bd. 2. S. 19.

sirt. Die erhaltene Substanz bildete kleine Nadeln, war vollkommen weiss und entsprach ganz der Noad'schen Toluylsäure.

Als Mittel dreier genau übereinstimmender Versuche fand ich 177° als Schmelzpunkt.

Canizzaro's Angabe ist mithin widerlegt und Beilstein's Toluylsäure verhält sich ganz wie die Noad's: Der Schmelzpunkt von 176 — 177° stimmt auch jetzt mit dem der synthetisch dargestellten Toluylsäure Kekulé's. [1])

Mononitrocymol $C^{10} H^{12} NO^2$ (H)

Ueber die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Cymol hat nur Barlow [2]) gelegentlich der Darstellung des Cymidins gearbeitet. Als Resultat giebt er ein Oel, das ihm auffallender Weise bei der Umwandlung in die Base unveränderten Kohlenwasserstoff hinterliess, für das Mononitrocymol an.

Die Versuche, die ich über die Reaction der rauchenden Salpetersäure auf Cymol anstellte, zerfallen nach dem eingeschlagenen Verfahren und den dabei erhaltenen Producten in 2 Abtheilungen. Bei der einen Art der Einwirkung wurde nur gewöhnliche rauchende Salpetersäure in der Kälte angewandt, bei der anderen über Schwefelsäure destillirte und zwar mit längerem Erwärmen. Nur von den ersten Versuchen wird hier die Rede sein, da bei den andern eine stärkere Nitrirung stattfand.

Tropft man in nicht zu starke rauchende Salpetersäure reines Cymol, so findet eine beträchtliche Erwärmung statt, die zu Gunsten der Operation durch Umgeben mit kaltem Wasser möglichst vermieden wird.

---

1) Kekulé org. Chemie Bd. 2 S. 534.

2) Annal. der Chemie und Ph. Bd. 98. 245.

Man bemerkt nach und nach eintretende Trübung, die bald in eine Ausscheidung übergeht und die durch Stehenlassen so vollständig wird, dass nur eine geringe Menge der nebenbei entstandenen Säure in Lösung verbleibt.

Wird dieses Gemisch nun in kaltes Wasser gegossen, so sieht man deutlich zwei verschiedene Körper sich ausscheiden, ein lichtgelbes Harz und eine weisse Säure.

Zur Trennung letzterer dient am besten verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron; es bleibt dann eine schwach gefärbte Substanz zurück, die erst durch sehr vielfaches Umkrystallisiren von anhängendem Oele gereinigt wird. Rein bildet der Körper kleine, weisse Krystalle, die leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. Nach Versuchen im Kleinen lässt er sich leicht sublimiren, erhitzt man aber dabei unvorsichtig, so bemerkt man ein schwaches Verpuffen. Der Schmelzpunkt liegt bei 118 — 120°.

Aus den verschiedensten Lösungsmitteln krystallisirt und alsdann geschmolzen erstarrt der Körper nicht wieder, selbst nicht in Berührung mit einem Krystallsplitter; es bleibt dann stets eine farblose, zähe Masse.

Verbrennungen und volumetrische Stickstoffbestimmung ergaben, dass dieser neue Körper Mononitrocymol ist.

Ich erhielt von

0,1153 Gr. Subst. 0,3746 Gr. $C\Theta^2$ und 0,1012 H^2 = 0,10216 Gr. C und 0,01124 Gr. H = 66,8 % C. und 7,34% H.

0,1232 Gr. Subst. 0,3008 Gr. $C\Theta_2$ und 0,078 Gr. H^2 = 0,0827 Gr. C und 0,00866 Gr. H = 67,1 % C und 7,02 % H.

0,2798 Gr. Subst. 22 CC N bei 14° und 745^{mm} B. = 19,8 CC bei 0° und 0^{mm} B. = 0,02484 Gr. N = 8,16 %.

Mononitocymol C^{10} H^{12} $N\Theta^2$

	berechnet	gefunden	gefunden
C	67,03	66,8	67,1
H	7,26	7,34	7,02
N	7,82	8,16	
Θ	17,89		
	100		

Da mir vier abgeänderte Darstellungsweisen immer wieder denselben Körper nur in verschiedener Ausbeute lieferten, so kann auch nicht an eine isomere Modification mit Mononitrocymol bei Barlow's Oel gedacht werden. Das Oel war vielmehr ein unreiner Körper, wofür schon darin hinreichender Beweis liegt, dass sich beim Ueberführen in die Base Kohlenwasserstoff abschied, was beim Process des Amidirens unmöglich ist, sobald reine Substanzen vorliegen. Gerade so wie bei Toluol [1]) und Trimethylbenzol [2]) sich die flüssigen Mononitroverbindungen als unrein erwiesen und man jetzt die wirklichen Körper im festen Aggregatzustand kennt, ebenso verhält es sich also auch bei Cymol. Ob nun die von Barlow aus dem Oele dargestellte Base mit dem aus festem Mononitrocymol zu erhaltenden Cymidin identisch ist, werden spätere Versuche entscheiden; vorläufig muss nach Analogie des aus flüssigem und aus festem Mononitrotoluol erhaltenen Toluidins [3]) auf Identität der beiden geschlossen werden.

Die neben Mononitrocymol entstandene Säure wurde nach dem Fällen mit Salzsäure nur zweimal umkrystallisirt, damit möglichst das ursprüngliche Entstehungsverhältniss von Toluyl- und Nitrotoluylsäure erkannt werden konnte. Nur ein einzig mal schien ich dem Schmelzpunkt bei 172 — 175° nach zu urtheilen fast reine Toluylsäure zu haben. Sonst begann die Säure durchschnittlich bei 160° zu schmelzen und war bei 172° vollständig in den flüssigen Aggregatzustand übergegangen.

Analysirt gab eine derartige Säure
von 0,1907 Gr. Substanz 0,1456 Gr. $C O^2$ und 0,0306 Gr. H^2O = 0,03971 Gr. C und 0,0034 Gr. H = 65,43 % C und 5,56 % H.

[1]) Muspratt und Hofmann. Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 103 S. 22. Fittig und Tollen's Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 131. S. 306. Jaworsky. Zeitschr. f. Chemie 1865. 222.

[2]) Schapers Dissert. Göttingen 1866.

[3]) Zeitschr. f. Chemie 1867. Heft 8.

Vergleichen wir diese gefundenen Zahlen mit dem Procentgehalt der Toluyl- und Nitrotoluyl-Säure an C und H.

	Toluyls.	Nitrotoluyls.
Gefunden	berechnet	berechnet
C 65,43	70,6	53,04
H 5,56	5,8	3,8

so finden wir, was auch dem Schmelzpunkt *) entspricht, dass zur Hauptsache Toluylsäure mit geringer Beimengung von Nitrotoluylsäure entstanden war.

Einwirkung rauchender Salpetersäure in der Wärme.

Durch eine später mitzutheilende Beobachtung über den bisher für Dinitrocymol gehaltenen Körper sah ich mich speciell veranlasst, der Einwirkung rauchender Salpetersäure in der Wärme besonderes Augenmerk zu zuwenden. Die Entstehung des Mononitrocymols in der Kälte liess hoffen, dass bei Unterstützung der Reaction durch Erhitzen höhere Nitrirung des Kohlenwasserstoffs, vielleicht die Bildung von Dinitrocymol, eintreten würde.

Zuerst wandte ich nur sehr kurze Zeit schwache Wärmezufuhr an, bediente mich aber der stärksten rauchenden Salpetersäure.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren das Nitroproduct, das diesmal fast vollkommen in der Salpetersäure gelöst blieb, durch Wasser abzuscheiden und durch Lösung von kohlensaurem Natron von gleichzeitig entstandener Säure zu trennen, kam ich zu einem schwach gefärbten Oel, das in Alkohol gelöst über Schwefelsäure zum Verdunsten gestellt wurde. Spurenhafte Krystallisation von gleichfalls gebildetem Mononitrocymol entfernte ich durch nochmaliges Auflösen des sich ausscheidenden Oels.

*) Beilstein giebt an, dass ein Gemenge von Nitrotoluylsäure, Schmelzpunkt 191° mit Toluylsäure den Schmelzpunkt unter 176° zeigt. Zeitschr. f. Chemie N. F. Bd. 2, S. 20.

Analysirt ergab es

von 0,1955 Gr. Subst. 0,4078 Gr. $C\Theta^2$ = 0,11127 Gr. C = 56,8 % C, und 0,1095 Gr. $H^2\Theta$ = 0,01216 Gr. H = 6,2 % H.

$C^{10}\ H^{12}\ 2N\Theta^2$ Dinitrocymol		Mononitrocymol
berechnet	gefunden	berechnet
C 53,5	56,8	67,03
H 5,35	6,2	7,26.

Es lag mithin ein Zwischenproduct vor und aus dem Grunde wurde der eben beschriebene Versuch ohne sonst eine Aenderung zu erfahren unter Anwendung starken Erwärmens wiederholt.

Auch diese Operation lieferte mir ein Oel.

Die Verbrennung hiervon ergab

von 0,2377 Gr. Subst. 0,4519 Gr. $C\Theta^2$ und 0,1083 $H^2\Theta$ = 0,12324 Gr. C und 0,01203 Gr. H = 51,8 Gr. C und 5,06 % H.

Die volumetrische Stickstoffbestimmung ergab

von 0,299 Gr. Subst. 34,5 CC N bei 12° und 748,5^{mm} B. = 0,03975 Gr. N = 13,2 % N.

$C^{10}\ H^{12}\ 2N\Theta^2$ Dinitrocymol		$C^3\ H^{10}\ 2N\Theta^2$ Dinitrocumol
berechnet	gefunden	berechnet.
C 53,5	51,8	51,43
H 5,35	5,06	4,76
N 12,5	13,2	13,3
Θ 28,65		
1001		

Man sieht diese Analyse entspricht mehr der Dinitroverbindung eines Cumols als des Cymols.

Zu ganz demselben Resultat führte ein dritter Versuch, bei dem ich über Schwefelsäure destillirte rauchende Salpetersäure verwandte und längere Zeit stärker erwärmte. Das hierbei entstandene und dann gereinigte Oel ergab bei der Analyse

von 0,2749 Gr. Subst. 0,1264 Gr. $C\Theta^2$ und 0,5172 Gr. $H^2\Theta$ = 0,14104 Gr. C u. 0,01404 H = 51,3 % C u. 5,1 % H.

Dinitrocymol berechnet	gefunden	Dinitrocumol berechnet
C 53,5	52,8	51,43
H 5,35	5,06	4,76
N 12,5	13,2	13,3
Θ 28,65		
100		

In dieser zufälligen Uebereinstimmung mit Dinitrocumol das wirkliche Vorhandensein des Dinitrocumols zu finden dürfte ganz unberechtigt sein, da sich die bei der Analyse gefundenen Zahlen ebenso gut mit Dinitrocymol und geringer Beimengung der Nitroverbindung eines kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffs interpretiren lassen.

Es muss vielmehr dieses Oel analog dem flüssigen Nitrotoluol aufgefasst werden, wo gleichfalls nach Kekulé die Beimischung eines Nitroproducts eines niedrigeren Kohlenwasserstoffs, in dem Fall Nitrobenzol, die gewünschte Verbindung verunreinigt. Dass hier wirklich nur eine sehr geringe Menge eines derartigen Körpers vorhanden gewesen sein kann, beweist die Darstellung des

Amidonitrocymols $C^{10} H^{12} N\Theta^2 NH^2$

aus dem Oele.

Hierfür wurde die klare alkoholische Lösung des flüssigen Nitroproducts mit Ammoniak versetzt und bei einer dem Siedepunkt des Gemisches nahegelegenen Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem ich die Reaction für beendet halten konnte, dampfte ich auf dem Wasserbade ein und zog die entstandene zähe Masse mit verdünnter Salzsäure aus. Hieraus bekam ich schöne grosse Krystalle, die in ihrer Form dem Gypszwilling ähnlich waren.

Aus der Analyse folgt, dass es das salzsaure Salz des Amidonitrocymols war.

0,3558 Gr. Substanz gaben 0,2135 Gr. AgCl = 0,05275 Gr. Cl = 14,83 %.

Die Formel $C^{10} H^{12} NO^2 NH^2 HCl$ erfordert 15,33 % Cl während Amidonitrocumol an Salzsäure gebunden bei einer Chlorbestimmung 16,8 % Cl zeigen würde.

Aus dem Salz liess sich durch Ammoniak leicht die gelbliche, niedrig schmelzende Amidonitrobase abscheiden, die ich aus wässerigem Alcohol in kleinen Krystallblättern erhielt.

Dinitrotoluylsäure. $C^8 H^6 2NO^2 O^2$

Anscheinend weniger heftig als rauchende Salpetersäure in der Kälte auf Cymol einwirkt reagirt ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit Schwefelsäure. Beim allmäligen Eintragen des Cymols bemerkt man zwar eine sehr deutliche Einwirkung, aber starke Reaction tritt doch erst mit Beginn des Erwärmens auf. Wie beim Mononitrocymol bemerkt man auch hier eine Ausscheidung, die sich gleichfalls durch Stehenlassen vermehrt. Dieses Gemisch in Wasser gegossen scheidet eine nur in der Kälte feste Masse ab, die längere Zeit mit kalter verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron in Berührung, an diese eine ansehnliche Masse einer schwach gefärbten Säure abgiebt. Durch Krystallisation der mit Salzsäure ausgefällten Säure aus heissem Wasser entfernte ich anhängende braune Substanz. Die einzelnen Krystalle besassen Formen, die vorzüglich die Endfläche zeigten, verbunden mit Prisma, bisweilen auch mit Längsfläche. Aus Alcohol, von dem die Säure leicht aufgenommen wurde, war es nicht möglich hübsche Krystalle zu erzielen. Der Schmelzpunkt liegt bei 157° und wurde durch Umkrystallisiren nicht verändert. Von vielen anderen Säuren unterscheidet eine grössere Härte der Krystalle diese Säure.

Die Analysen ergaben die Zahlen der Dinitrotoluylsäure: $C^8 H^5 (NO^2) \begin{matrix} 2O \\ H \end{matrix} O$.

Nämlich 1. von 0,1165 Gr. Subst. 0,1829 Gr. CO^2 und 0,0293 H^2O = 0,0498827 Gr. C und 0,003255 Gr. H = 42,81 % C und 2,78 % H.

2. von 0,2458 Gr. Subst. 0,3772 Gr. CO^2; 0,061 H^2O = 0,10292 Gr. C, 0,00677 Gr. H. = 2,7 % H 41,9 %.

3. von 0,1459 Gr. Subst. 15,7 CC N bei 6° und 758^{mm} B. = 0,0190693 N oder 13,07 %.

Dinitrotoluylsäure $C^8 H^6 2NO^2 O^2$

berechnet	gefunden	gefunden
C 42,48	42,81	41,9
H 2,66	2,78	2,7.
N 13,39	13,07.	
O 41,47.		
100, —		

Das Natronsalz der Säure war in langen Säulen krystallisirt, leicht löslich und enthielt viel Krystallwasser.

Seidenglänzende, feine Nadeln bilden das Barytsalz.

Bis jetzt hat nur Hofmann (Ann. 115, S. 278) Dinitrotoluylsäure erhalten und zwar durch Kochen von Nitrotoluylsäure mit rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Wahrscheinlich ist meine Säure durch vorangehende Bildung von Nitrotoluylsäure auf gleiche Weise entstanden, leider hat aber Hofmann den Schmelzpunkt nicht angegeben, weswegen es unmöglich ist, die Gleichartigkeit der Entstehung so wie die Identität unserer Säuren zu entscheiden.

Ebenso wie man die hierdurch nachgewiesene Entstehung der Dinitrotoluylsäure übersehen hatte und die Bildung von Toluyl- und Nitrotoluylsäure nur statt dessen anführte, ebenso wenig liegen richtige Angaben über die gleichzeitig unter diesen Umständen entstandenen Nitroproducte vor.

Trinitrocymol. $C^{10}H^{11}3NO^2$.

Als die von Dinitrotoluylsäure befreite Ausscheidung des in Wasser gegossenen Nitrirgemisches vollkommen ausgewaschen war, löste ich das Zurückbleibende im stärksten Alcohol.

So oft ich die ganze Operation des Nitrirens wiederholte erhielt ich stets beim Krystallisiren dieser Masse, gewöhnlich zu Anfang, ein Gemisch von zweierlei Krystallen, die sich aber durch fractionirtes Ausscheiden von einander trennen liessen. Die schwer löslichere Substanz bildete breite, im trocknen Zustand hübsch irisirende Blättchen. Längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt färben sich dieselben braun. Sie sind leicht löslich in Aether und zeigen constanten Schmelzpunkt bei 118°, also fast wie Mononitrocymol. Davon unterschieden sind sie aber durch ihre Form wie besonders noch dadurch, dass sie nach dem Schmelzen wenige Grade unter dem Schmelzpunkt erstarren.

Die Verbrennung der leicht explodirenden Substanz ergab:

von 0,1825 Gr. Subst. 0,2887 Gr. CO^2; 0,069 H^2O = 0,0802 Gr. C, 0,00733 Gr. H = 44,5590 C 4,018 % H.

Trinitrocymol $C^{10}H^{11}3NO^2$.

Berechnet.	Gefunden.
C 44,6	44,55
H 4,09	4,018.
N 15,6	
35,7	
100.	

Ausser diesem ziemlich schwer zu erhaltenden Trinitrocymol bekam ich wie bereits mitgetheilt noch andere Krystalle. Es waren feine, zolllange Nadeln, die sich oft abwechselnd mit einem Oel abschieden.

Beides erkannte ich durch Analysen als

Isomeres Dinitroxylol. $C^8 H^8 2N\Theta^2$

Die gleich bei den ersten Krystallisationen erhaltenen schönen Nadeln änderten sich durch Umkrystallisiren nur in so fern als compactere Individuen entstanden, die aber immer noch sehr fein das ganze Krystallisirgefäss durchsetzten. Aus Aether und aus Alcohol erhalten schmolz diese Verbindung bei 69,5 — 70,5, es war mithin dieselbe, die schon früher mit einem Schmelzpunkt von 69° als Dinitrocymol bekannt gegeben war [1]). Wie ich aber durch eine Reihe von Analysen beweisen werde ist diese frühere Auffassung des Körpers eine unrichtige und ebenso die Beobachtung, dass die durch lange schöne Krystalle ausgezeichnete Verbindung auch in Blättchen krystallisiren soll. Letzteres erklärt sich ganz einfach dadurch, dass man das von mir beschriebene Trinitrocymol mit dem von mir als isomeres Dinitroxylol bezeichneten Körper in einer Lösung hatte und dass sich nun je nach den vorhandenen Mengen bald diese bald jene Verbindung auschied.

Die der angeführten Arbeit beigegebene gut auf Dinitrocymol stimmende Analyse bleibt unerklärt.

Kraut's Angabe über ein Dinitrocymol mit dem Schmelzpunkt bei 50° scheint mir auch auf einem Irrthum zu beruhen, Krystallisation weist auf Trinitrocymol, der niedrige Schmelzpunkt dagegen auf Unreinheit der Verbindung, die auch ich erhalten habe.

Analysirt ergab der bei 69 — 70° schmelzende Körper:

1. von 0,1852 Gr. Subst. 0,3316 Gr. $C\Theta^2$, 0,0622 Gr. $H^2\Theta$ = 0,09043 C, 0,00691 Gr. H = 48,8 % C. 3,7 % H.
2. von 0,2576 Gr. Subst. 0,4612 Gr. $C\Theta^2$, 0,0866 Gr. $H^2\Theta$ = 0,1257 Gr. C, 0,009622 H = 48,79 % C 3,73 % H.

[1]) Fittig und Ferber Zeitschr. f. Chemie 1865. S. 289.

3. von 0,2200 Gr. Subst. 0,3881 Gr. $C\Theta^2$, 0,0742 Gr. $H^2\Theta$ = 0,10585 Gr. C, 0,0825 Gr. H = 48,2 % C. 3,73 % H.
4. von 0,185 Gr. Subst. 0,3267 Gr. $C\Theta^2$ 0,0655 Gr. $H^2\Theta$ = 0,0895 Gr. C, 0,007233 Gr. H = 48,2 % C. 3,91 % H.

Eine volumetrische Stickstoffbestimmung von 0,2131 Gr. Subst. 27,5 CC N bei 10° 752^{mm} B = 0,031375 Gr. N = 14,8 % N.

Dinitroxylol $C^8 H^8 2N\Theta^2$.

berechnet.	gef.	gef.	gef.	gef.
C 48,97	48,8	48,79	48,2	48,2
H 4,08	3,7	3,73	3,73	3,91
N 14,7	14,8			
Θ 32,06				
100.				

Aus diesen Zahlen ging mir unzweifelhaft die Formel einer Dinitroverbindung eines Xylols hervor; Uebereinstimmung meiner Verbindung mit der entsprechenden des Steinkohlentheerxylols findet aber nicht statt; dagegen sprechen die Schmelzpunkte. Hieraus folgt, dass dieser Körper als ein isomeres Dinitroxylol aufzufassen ist; vollkommen sicher gestellt wird er aber erst durch seine Oxydation und durch Nitrirungen des Cumols (Propylbenzols) werden. Er muss durch Abspaltung an der Seitenkette entstanden sein, denn etwa an die Gegenwart eines Xylols im römischen Kümmelöl zu denken verbietet der Minimalstand des Thermometers während der ganzen Rectification des Cymols. Er beträgt 157°. Auch ist es eine Unmöglichkeit die Verbindung von dem vielleicht nicht absolut entfernten Terpen ableiten zu wollen, denn sie trat mir wie bei Gelegenheit der früheren Arbeit in verhältnissmässig grosser Menge auf.

Eine sehr geringe Verunreinigung der Verbindung wie auch das Auflösen in schwächerem Alcohol hebt die leichte Krystallisirbarkeit des Dinitroxylols auf. Es scheidet sich dann als Oel ab, von dem ich durch nachstehende Analyse die Zusammensetzung des isomeren Dinitroxylols nachgewiesen

habe, was auch damit übereinstimmt, dass ich oft durch Erniedrigung der Temperatur wie durch sehr vorsichtiges Verdunsten der starken weingeistigen Lösung die schönsten Nadeln des oben beschriebenen Körpers daraus erhielt.

0,2493 Gr. Subst. gaben verbrannt 0,4452 Gr. $C O^2$ 0,1038 Gr. $H^2 O$ = 0,12142 Gr. C 0,01153 Gr. H. = 48,9 % C, 4,6 % H.

Hierdurch ist der Process der durch rauchende Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure eintritt wenigstens was seine Endproducte betrifft erkannt. Wir beobachten also dabei die Bildnng von Dinitrotoluylsäure, von isomerem Dinitroxylol und von Trinitrocymol.

Monobrompropylbenzol. $C^9 H^{10} Br.$ H

Ich gewann den Kohlenwasserstoff hierfür nach der von Gerhardt und Cahours zuerst angegebenen Methode, nämlich durch Destillation von Cuminsäure mit der dreifachen Menge Kalk. Noad empfahl für die Ausführung dieser Operation eine Kupferblase, aber wie auch er selbst schon beobachtete, entstehen durch zu gute Wärmeleitung des Kupfers leicht brenzliche Producte, die unangenehmer Weise dem Kohlenwasserstoff sehr fest anhaften. Meine Erfahrungen wenden sich daher einer ganz anderen Art der Destillation zu, die ich als Resultat vieler Versuche nach den verschiedensten Methoden wohl als die beste ansehen kann. Eine ein bis anderthalb Zoll hohe Schicht des Destillationsgemisches wird in einen Kolben gegeben, der in ein eisernes, ihn bis zum Hals umfassendes Gefäss gestellt ist.

Zwischen Glas und Eisen befindet sich eine dünne Sandschicht und die eiserne Hülle steht im directen Kohlenfeuer, dessen vorsichtige Regelung das einzige Erforderniss dieser Methode ist.

Alle übrigen Arten der Destillation aus Kölbchen oder Glasröhren bei freiem Feuer haben grosse Nachtheile und sind oft mit Verlust verbunden.

Von diesem Zerlegungprocess der Cuminsäure durch Kalk in der Hitze sagt Warren, dass er nicht so glatt vor sich gehe als theoretisch nöthig. Es wird wohl hier sehr auf die bei der Destillation angewandte Temperatur ankommen, mein Resultat wenigstens ergiebt nur eine geringe Menge eines höher siedenden Nebenproducts, das zwischen 165 — 167° liegt. Sonst siedete das ganze übrige Destillat bei 151 — 152°.

So erhaltenes reines Propylbenzol wurde zur Darstellung des Monobromcumols in eine tubulirte Retorte gegeben, die in kaltes Wasser tief eintauchte und eine mit Wasser gefüllte Vorlage zur Absorption der Bromwasserstoffsäure besass.

Einleitung der erforderlichen Menge Brom geschah durch ein Capillarrohr, das auf dem Boden der Retorte mündete. Die dabei eintretende Reaction war eine sehr deutliche aber keineswegs heftige; ich liess daher zur besseren Einwirkung 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch Natronlauge wurde alsdann noch freies Brom entfernt, die Flüssigkeit gut mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf destillirt.

Schon bei 152° gieng viel über, dabei trat eine so starke Bromwasserstoffsäureentwicklung auf, dass die Destillation selbst in den best ventilirten Räumlichkeiten nicht auf einmal beendet werden konnte. Verhältnissmässig bedeutende Mengen einer braunen harzartigen Masse schieden sich aus und die bei Toluol von Kekulé beobachteten, die Augen so stark reizenden Verbindungen [1]) erschwerten jegliche Operation.

Durch die massenhafte Bildung fremder Körper bekam ich trotz angewandter 100 Gr. Cumol nur 10 Gr. eines durch Rectification gereinigten Monobromcumols.

Monobrompropylbenzol ist eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 118° und 220° liegt. Eine bei 13° ausgeführte specifische Gewichtsbestimmung ergab 1,3223,

---

[1]) Annal. 137. S. 19.

Die Bestimmung des Broms

von 0,6136 Gr. Subst. 0,5775 AgBr = 0,2457 Br. = 40,50 %.

von 0,3229 Gr. Subst. 0,3083 AgBr = 0,1318 Gr. Br = 40,6 %.

Monobromcumol $C^9 H^{10} Br.$

	berechnet	gefunden	
C	54,27		
H	5,52		
Br	40,21	40,05	40,61.
	100,		

Versuche der Verbindung mit weingeistigem Kali Brom zu entziehen überzeugten mich, dass hier Brom nur im Radical steht.

Monobrompropylbenzol füllt eine Lücke aus, die seither unter den einfach gebromten Derivaten derjenigen aromatischen Kohlenwasserstoffe war, die nur eine Seitenkette besitzen. Nach dem Auffinden des Monobrompropylbenzols als flüssig steht es fest, dass wir für diese ganze homologe Reihe nur flüssige Monobromproducte haben und zwar steigen die Siedepunkte derselben ganz analog denen der reinen Kohlenwasserstoffe.

Benzol	80°	30	Monobrombenzol	150
Toluol	110°		„ toluol	180
Aethylbenzol	131°	20—21	„ äthylbenzol	200
Cumol	132°	20—21	„ cumol	200.

Einen sehr scharfen Unterschied giebt die flüssige Monobromverbindung für Propylbenzol und Trimethylbenzol ab; die entsprechende Verbindung des Steinkohlentheercumols ist bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Bei dieser Gelegenheit sei noch ein Körper angeführt, den ich leider wegen der geringen Menge, die ich bekam nicht untersuchen konnte. Derselbe sublimirte nämlich aus der sich bei der Destillation abscheidenden Masse. Mehrmals umkrystallisirt zeigt er den Schmelzpunt 195 — 197°; er war sehr leicht flüchtig.

Pentabrompropylbenzol. $C^9 H^6 Br^5$ / H \

Bemüht eine krystallisirte Bromverbindung des Cumols zu erhalten liess ich Propylbenzol bei gewöhnlicher Temperatur mit viel Brom längere Zeit stehen. Nachdem das überschüssige Brom durch Natronlauge entfernt war bestand die zurückbleibende Masse aus einem Oel, das Krystalle zu umschliessen schien. Kochender hochprocentiger Alkohol zog daraus eine in der Kälte fast unlösliche Verbindung aus, die nach dreimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 98 — 100° zeigte.

Die Krystalle waren sternförmig gruppirte Prismen, leicht löslich in heissem Alkohol; wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzten sie sich.

Mehrstündiges Kochen dieser Verbindung mit weingeistigem Kali entzog der Masse Brom. Ich erkannte dasselbe nach dem Verdampfen der Kalilösung auf dem Wasserbade in dem hieraus mit Wasser Ausgezogenen durch Zusatz von Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff.

Ein Theil des Broms steht folglich in der Seitenkette und zwar glaube ich, dass diess 2 Aequivalente sind, weil die höchste Bromirung des Radicals bis jetzt nur als eine dreifache erhalten werden konnte.

Specielle Untersuchung durch Verhalten bei doppelter Zersetzung machte die geringe Menge der Krystalle unmöglich.

Wie die Analyse ergiebt ist es fünffach gebromtes Propylbenzol. Es ist die erste fünffach gebromte Verbindung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs mit Seitenkette.

0,2202 Gr. Subst. ergaben 0,4034 Gr. AgBr = 0,1715 Br = 77,88 % Br.

0,1907 Gr. Subst. gaben bei der Verbrennung 0,1456 Gr. $C O^2$, 0,0024 H 2O = 20,82 % C, 1,8 % H.

Pentabrompropylbenzol.	$C^9 H^7 Br^5$
berechnet	gefunden
C 20,6	20,82
H 1,4	1,8
B 78,0	77,88
100	

Oxydation des Monobromcumols zu Bromdracylsäure und Essigsäure.

Methyl- Aethyl- und Propyl-Benzol liefern durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Benzoësäure, die beim Behandeln mit äquivalenter Menge Brom in Brombenzoësäure mit einem Schmelzpunkt von 152° übergeht. Eine Säure von gleicher procentischer Zusammensetzung aber mit um 100° höher gelegenem Schmelzpunkt stellten Philipp und Hübner [1]) durch Oxydation des Monobromtoluols dar. Die physikalische Verschiedenheit dieser Säure, die mit dem Namen Bromdracylsäure belegt wurde, von der Brombenzoësäure beruht nur auf der abgeänderten Stellung des Broms in den procentisch gleich zusammengesetzten Atomcomplexen.

Zur Entscheidung der Frage ob dem Monobromtoluol homologe Glieder gleichfalls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Bromdracylsäure liefern, unternahm ich die Oxydation des Monobrompropylbenzols.

Im Kolben mit aufgerichtetem Kühler wurde das Gemisch drei Tage lang in der Nähe des Siedepunkts erhalten. Schon nach wenigen Stunden gab sich die Einwirkung durch die Aenderung der Farbe zu erkennen und am dritten Tag zeigte sich nach dem Erkalten eine Schicht weisser Säure. Wenn die Ansicht über Entstehung der Bromdracylsäure in diesem Falle durch das Experiment bestätigt wurde durfte

[1]) Zeitschrift für Chemie N. F. Bd. 2, S. 241.

man wegen der Abspaltung der Seitenkette sicher auf gleichzeitige Bildung einer Fettsäure hoffen. Weder bei der Oxydation des Bromtoluols noch bei der kürzlich bekannt gegebenen des Bromäthylbenzols konnte quantitativ der Beweis für das Entstehen einer solchen geführt werden; von um so grösserem Interesse war es deswegen hier eine derartige Bestimmung zu versuchen.

Zu dem Zwecke wurde das Oxydationsgemisch mit Wasser verdünnt und bis zu dem ursprünglichen Volumen in eine Vorlage abdestillirt. Nur äusserst geringe Spuren übergerissener Bromdracylsäure wurden durch Filtration getrennt; und dieses Filtrat, schwach alkalisch gemacht und concentrirt. Als die Flüssigkeit hinreichend eingeengt war neutralisirte ich dieselbe und setzte neutrales salpetersaures Silberoxyd zu. Zuerst trat eine schwache Reduction des Silberoxyds ein und hierauf die Abscheidung eines weissen krystallisirten Salzes.

Um das reducirte Silber von den Krystallen zu trennen kochte ich den Niederschlag mit heissem Wasser aus und liess das Filtrat krystallisiren. Es entstanden in Wasser schwer lösliche, glänzende Nadeln, welche durch nachstehende Analyse als essigsaures Silberoxyd erkannt wurden.

0,143 Gr. vollkommen getrocknetes Silbersalz lieferte durch einfaches Erhitzen 0,0843 Gr. Ag = 64,2 % Ag.

$C^2\ H^3\ \begin{matrix}\Theta\\ Ag\end{matrix}\ \Theta$ erfordert 64,6 % Ag.

Zur Reindarstellung der Bromdracylsäure entfernte ich aus dem oben erwähnten Rückstand nach dem Abdestilliren der Essigsäure das chromsaure Kali und die noch vorhandene Schwefelsäure durch Behandeln mit Wasser. Hierauf wurde die gebromte Säure an Natron gebunden, ausgefällt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Ich beobachtete von so erhaltener Säure den Schmelzpunkt 251°, also den der Bromdracylsäure.

Um die Säure in ihrer Zusammensetzung festzustellen wurde das von Hübner und Philipp [1]) zuerst bekannt gegebene Barytsalz gewählt, da sich dasselbe durch Krystallisation wie durch Fehlen des Krystallwassers auszeichnet.

An Baryt gebunden gab die Säure ein in Wasser leicht lösliches Salz, das nach öfterem Umkrystallisiren die characteristischen Blättchen des bromdracylsauren Baryts zeigte. Vier Tage über Schwefelsäure gestellt ergab sich constantes Gewicht; und das so getrocknete Salz verlor beim Erwärmen auf 160 — 170° kein Wasser. Zur Barytbestimmung wurden 0,134 Gr. Substanz genommen, und darin durch Erhitzen mit Schwefelsäure und wenig Salpetersäure der Baryt bestimmt.

Ich erhielt 0,0583 $\text{Ba}\,\text{S}\Theta^4$ = 0,03428 Ba = 25,7 %

$$\left.\begin{matrix}(\text{C}^7\,\text{H}^4\,\text{Br}\,\Theta)^2\\ \text{Ba}\end{matrix}\right\}\Theta^2 \text{ verlangt } 25{,}5\ \%.$$

Wir beobachten also durch Oxydation des Monobromcumols gleichzeitige Bildung von Bromdracylsäure und Essigsäure.

Im Begriff Cumol bei höherer Temperatur zu bromiren bediente ich mich wasserhaltigen Broms, mit dem das Propylbenzol in einer zugeschmolzenen Glasröhre einer Temperatur von 160 — 170° ausgesetzt wurde.

Nach mehreren Stunden der Einwirkung liess ich erkalten und fand am nächsten Tag das ganze Rohr mit seidenartigen Krystallmassen angefüllt. Merkwürdiger Weise löste sich aber der vermeintliche gebromte Kohlenwasserstoff in Natronlauge. Das Cumol war folglich in eine Säure verwandelt, deren Entstehung nur die gleichzeitige Anwesenheit von Wasser veranlasst haben konnte.

Bei Cumol war eine derartige Beobachtung bis jetzt nie gemacht, dagegen liegt vom Jahre 1862 eine Mittheilung Blomstrands vor, der durch Brom und Wasser aus Benzol mindestens eine, wahrscheinlich zwei Säuren und auf dieselbe Weise eine Säure aus Toluol erhalten haben will. Diese

[1]) Zeitschr. f. Chemie N. F. Bd. 2. S. 241.

Mittheilung wurde nie von dem Standpunkt der Behauptung wissenschaftlich zur Thatsache erhoben und fand nirgends Beachtung, weil man mit grosser Wahrscheinlichkeit die angegebene Oxydation des Benzols für falsch halten konnte.

Als ich nach der Analyse der Säure mich bemühte für sie eine rationelle Formel aufzustellen und den vorgegangenen Process zu erklären, wurde ich zu einer Reihe von Versuchen geführt, die ich, so weit sie zur Auffassung der aus Cumol gebildeten Säure nöthig sind, im Nachstehenden mit anführen werde.

In Kurzem wird die Ausdehnung dieser Arbeit auf Xylol und Trimethylbenzol auch über die Einwirkung von Brom und Wasser auf aromatische Kohlenwasserstoffe überhaupt Einsicht verschaffen.

Verhalten des Benzols gegen Brom und Wasser.

Zufolge des analogen Verhaltens von Chlor und Brom erkannte man frühzeitig die Eigenschaft des letzteren gleich Chlor in Gegenwart von Wasser zu oxydiren. Als Oxydationsmittel wie das Chlor hat man aber das Brom bis in die neueste Zeit eigentlich selten benutzt. Die letzten Arbeiten damit führten 1862 Hlasiwetz und Barth aus, die dadurch aus Milchzucker eine Säure erhielten. Gerade diese Veröffentlichung veranlasste Blomstrand zu seiner Mittheilung, in der er nebenbei sich bemüht sein Verfahren als neu hinzustellen.

Ueber die Stärke des Oxydationsmittels liegen also wegen seltener Anwendung wenig Angaben vor und aus diesem Grunde, wie auch deswegen, weil eine Oxydation des Benzols von der grössten Tragweite gewesen wäre, entschloss ich mich Blomstrands sehr unwahrscheinliche Angabe experimentell zu prüfen. Da das Benzol der Kern aller aromatischen Verbindungen ist und in seiner Constitution einzig dasteht, so waren die Versuche damit gleichsam Fundamen-

talversuche für das ganze Studium über die Einwirkung von Brom und Wasser auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Ganz besonderes Augenmerk wurde daher auf die vollkommene Reinheit des anzuwendenden Benzols verwandt. Durch blosses Fractioniren des leichten Steinkohlentheeröls lässt sich nun dasselbe nie absolut rein erhalten und selbst das Gefrierenlassen verbürgt noch zu wenig die gänzliche Entfernung anhängenden Toluols. Ich hätte also Benzoësäure mit Kalk destilliren müssen aber ich zog es vor aus gut fractionirtem Benzol eine grössere Menge Monobrombenzol darzustellen und den hierbei unangegriffen bleibenden Kohlenwasserstoff als absolut toluolfrei zu benutzen. Bekanntlich wirkt Brom heftig auf Toluol langsam auf Benzol, alles etwa vorhandene Toluol wurde daher zuerst bromirt und liess sich alsdann leicht vom Benzol trennen.

Wie aus meinen Versuchen deutlich hervorgeht liegt gerade Blomstrands Fehler darin, dass er toluolhaltiges Benzol anwandte.

Bei allen Versuchen über derartige Oxydation arbeitete ich in derselben Weise wie bei Benzol, ich will daher das für sämmtliche Versuche in Anwendung gebrachte Verfahren gleich hier mittheilen, ohne es für die einzelnen Fälle wiederholen zu wollen.

Eine berechnete Menge Brom wurde mit dem dreifachen Volumen Wasser in eine starke Glasröhre gegeben und alsdann möglichst behutsam der Kohlenwasserstoff auf das Wasser geschichtet, damit er sich nicht vor dem Erhitzen bromiren konnte. Mit Rücksicht hierauf wurde auch stets das Zuschmelzen der Röhren mit grösster Vorsicht ausgeführt. So beschickt gab ich diese Glasröhre in ein bereits angeheiztes Oelbad, das ich auf etwa 170 — 190° erhielt. Die Erwärmung wurde so lange fortgesetzt als noch irgend erhebliche Mengen Brom wahrgenommen werden konnten, was je nach der Menge des Broms und je nach der Art des Kohlenwasserstoffs 4 — 8 — 12 Stunden dauert.

Der erste derartige Versuch wurde mit 12 Gr. Benzol und 24 Gr. oder 2 Aequivalenten Brom ausgeführt. In Zeit von 2 Stunden war der Inhalt der Röhre farblos; das so entstandene Product mit concentrirter Natronlauge behandelt gab aber keine Säure ab.

Die vom Wasser getrennte Flüssigkeit bestand zum Theil aus Monobrombenzol und enthielt verhältnissmässig viel Dibrombenzol. Der Siedepunkt stieg von 80 — 219°. Von 210° an schieden sich Krystalle in dem Kühler ab, die nach der Reindarstellung durch den Schmelzpunkt 89° als Dibrombenzol erkannt wurden.

Aus den angeführten Resultaten folgt gleichzeitig der Schluss, dass es nur dann gerathen wäre mit Brom und Wasser bei höherer Temperatur Monobrombenzol darzustellen wenn man dasselbe in sehr kurzer Zeit haben muss. Sonst aber würde ich wegen der nicht unbeträchtlichen Entstehung von Dibrombenzol stets die von Fittig angegebene, allerdings längere Zeit dauernde Einwirkung von Brom auf Benzol bei niederer Temperatur zur Darstellung des Monobrombenzols vorziehen.

Ein zweiter Versuch mit 4 Aequivalenten Brom gab nach achtstündiger Einwirkung ein schwaeh gefärbtes Oel, das beim Bewegen des Glasrohrs sofort zur Krystallmasse sich verwandelte. Das überstehende Wasser enthielt nur Bromwasserstoffsäure, die Krystalle waren eine quantitative Ausbeute von Dibrombenzol.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol Aether und Benzol zeigten sie den Schmelzpunkt 89°.

Eine Säure durch Oxydation des Benzols war also auch hierbei nicht entstanden. Der Versuch ist aber sonst von grossem Werth, weil er eine sehr bequeme Methode der Darstellung von Dibrombenzol an die Hand giebt, die weder an Ausbeute noch Reinheit des Körpers etwas zu wünschen übrig lässt.

Nur als Beobachtung sei hier noch erwähnt, dass ich bei diesem wie beim nächsten Versuch nach dem Zuschmelzen

der Röhre wiederholt lange sehr feine Krystalle wie ein Spinnennetz die Röhre durchsetzen sah; dieselben mehrten sich wenn das Ganze der Sonne ausgesetzt wurde.

Zur Widerlegung Blomstrand's war nun nur noch ein Versuch anzustellen nämlich der mit mehr Brom; ich brachte daher 8 Aequivalente desselben in Anwendung.

Diesmal bedurfte es einer längeren Einwirkung bis alles Brom verschwunden war, nahezu $1^1/_2$ Tage musste erhitzt werden.

Herausgenommen aus dem Oelbade enthielt die Röhre eine ansehnliche Menge weisser Krystalle. Auch bei diesem Versuch, der vollkommener Sicherheit wegen öfters wiederholt wurde, konnte keine Säure beobachtet werden. Auch hier hatte also keine Oxydation stattgefunden dahingegen reichliche Bildung von

Tetrabrombenzol. $C^6 H^2 Br^4$.

Ueber dieses Substitutionsproduct sagt Kekulé: [1])

Hiervon existiren wie es scheint zwei Modificationen, deren Verschiedenheit durch die relative Stellung der Bromatome erklärt werden muss. Die erste Modification entsteht wenn man Bibrombenzol mit viel Brom auf 150° oder wenn man Nitrobrombenzol mit Brom auf 200° — 250° erhitzt. Sie bildet weisse sublimirbare Nadeln, die bei etwe 160° schmelzen (Riche und Berard 137 — 140° Kekulé). Die 2. Modification wurde von Körner und von Meyer durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Tribromphenol erhalten. Sie bildet ebenfalls Nadeln, schmilzt aber schon bei 98°.

Trotz des Auseinandergehens der beiden Schmelzpunkte um etwa 20° fasst also Kekulé sein auf besondere Weise dargestelltes Tetrabrombenzol noch für identisch auf mit dem von Riche und Berard. Ich habe nun bei der von mir angewandten Methode, die mich unbedingt zu Riche und

[1]) Kekulé, org. Chemie 2. Bd. S. 553.

Berard's Körper führen musste, gefunden dass nur unreines Tetrabrombenzol den Schmelzpunkt in der Nähe von 160° zeigt. Umkrystallisiren aus Benzol, Aether und Alkohol, wobei ich die schönsten Nadeln erhielt, erwies, dass constanter Schmelzpunkt erst bei 177° liegt. Auch durch fractionirtes Sublimiren kam ich zu demselben Resultat.

Da ich mich noch durch nachstehende Analyse von der Reinheit meines Körpers überzeugte, so muss der von Riche und Berard [1]) angegebene Schmelzpunkt um 17° erhöht werden. Dadurch kommen die beiden als eine Modification aufgefassten Tetrabrombenzole mit ihrem Schmelzpunkt aber so weit aus einander, dass mir Zweifel an der Identität beider auftritt.

0,4469 Gr. Subst. gaben 0,302 Gr. $\mathrm{C\Theta^2}$, 0,0261 Gr. $\mathrm{H^2\Theta}$ = 0,08237 Gr. C, 0,0029 Gr. H = 18,3 % C, 5,1 % H.

Tetrabrombenzol. $\mathrm{C^6H^2Br^4}$.			
berechnet		gefunden.	
C	18,27		18,3
H	5,07		5,1
Br.	76,66.		
	100.		

Toluol mit Brom und Wasser.

Chemisch reines Toluol wurde zunächst wieder mit 2 Aequivalenten Brom in der angegebenen Weise behandelt. Hauptsächlich resultirte dabei ein die Augen stark angreifendes Oel und nur wenig einer Substanz, die sich in Natronlauge löste. Letztere durch Salzsäure daraus abgeschieden und aus Alkohol krystallisirt oder auch zur Reinigung sublimirt schmolz bei 249 — 250°.

---

[1]) Annal der Ch. u. Ph. Bd. 133, 53.

Es war nur wenig Substanz und ich beschränkte mich daher nur auf qualitativen Nachweis des Broms wie auf Bestimmungen der Löslichkeit Nach allen war es unzweifelhaft Bromdracylsäure.

Reichere Ausbeute an dieser Säure stellte sich mit der Anwendung von mehr Brom ein.

Ich analysirte eine auf diese Weise erhaltene und bei 249° schmelzende Säure und bekam von

1) 0,1878 Gr. Subst. 0,2856 Gr. CO^2 0,0473 Gr. H^2O = 0,0785 Gr. C 0,005255 Gr. H = 41,8 % C, 2,8% H.
2) von 0,225 Gr. Subst. 0,2103 Gr. AgBr = 0,08949 Gr. Br = 39,77 % Br.

$C^7 H^5 Br O^2$ erfordert		gef.	
C	41,7	C	41,8
H	2,5	H	2,8
Br.	39,8	Br	39,77
O	16,0		

Die Oxydation gieng also so vor sich, dass erst Brom ins Radical eintrat und zwar an dieselbe Stelle wie bei der Bildung des Monobromtoluols, dessen weitere Oxydation durch die Zerlegung des Wassers geschah.

Nach dem experimentell festgestellten Eintritt des Broms in die Seitenkette beim Erhitzen mit Toluol muss allerdings der Oxydation vorausgehend die Bildung von $C^6 H^4 Br CH^2 Br$ gedacht werden. Hiervon müsste sich alsdann Bromwasserstoffsäure abspalten und 2 durch Zerlegung des Wassers frei gewordene Aequivalente O würden eintreten.

Möglichst wenig Brom wurde zu beiden Versuchen genommen weil ich erst hoffte es sei auch möglich, nicht gebromte Säuren zu erhalten. Bis jetzt ist mir das nicht gelungen aber ich halte die Frage noch der weiteren Bearbeitung werth.

Mehr als ein Aequivalent Brom trat leicht bei längerem Erhitzen in die Säure ein. So gelang es mir mit 9 Aequi-

valenten Brom einen fast mit der 2fach gebromten Benzoësäure gleich zusammengesetzten Körper zu erhalten.

Die Analyse desselben ergab

von 0,1211 Gr. Subst. 0,1431 Gr. $C\Theta^2$, 0,0224 Gr $H^2\Theta$ = 0,039027 Gr. C, 0,00244 Gr. H = 32,2 % C 2,0 % H.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 180 und 190°, kurz vor dieser Temperatur trat eine Bräunung der Substanz ein. Die Säure war ausserordentlich schwer löslich in Wasser und krystallisirte daraus in feinen Nadeln.

Alles Eigenschaften, denen wir auch bei der vorläufig als

Gebromte Bromdracylsäure aus Cumol

aufzufassenden Säure begegnen. Auch diese veränderte vor dem Schmelzpunkte die Farbe und ging bedeutend niedriger als die Bromdracylsäure in den flüssigen Aggregatzustand über. Sie schmolz nämlich bei 227°. Gleich der Säure aus Toluol war sie schwer in Wasser, dagegen leicht in Weingeist, Aether und Benzol löslich.

Trotz anscheinender Zersetzung beim Schmelzen lässt sich die Säure ohne Vorsichtsmassregeln sublimiren und, wie aus Wasser erhalten, sind die so erzielten Krystalle lange, feine Prismen.

0,2181 Gr. Subst. gaben 0,2417 Gr. $C\Theta^2$, 0,0317 Gr $H^2\Theta$ = 0,06592 Gr. C, 0,0035 H = 30,2 % C und 1,6 % H.

0,2529 Gr. Subst. gaben 0,3377 Gr. AgBr = 0,14372 Gr Br = 56,9 % Br.

$C^7 H^4 Br.^2 \Theta^2$ entspricht		gef.
C	30,0	30,2
H	1,48	1,6
Br	57,14	56,9.
Θ	11,43	
	100.	

Da sich aus Toluol eine vollkommene mit der Bromdracylsäure identische Säure bildete, so muss die Entstehung derselben bei dem gleichartig constituirten Propylbenzol ebenfalls angenommen werden. Wie aber das zweite Brom in dieser Säure steht kann vorläufig nicht entschieden werden.

Durch eine bereits begonnene Arbeit 2fach gebromte Benzoësäure darzustellen und Bromdracylsäure zu bromiren wird sich erst eine etwaige Identität der aus Cumol erhaltenen Säure erkennen lassen.

Dieses wie Versuche über Xylol und Trimethylbenzol mit Brom und Wasser hoffe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Hübner in Kurzem folgen lassen zu können.